

Ca²⁺ 존재하에서 비이온성 계면활성제와 요오드와의 상호작용

朴貞順 · 權五潤* · 白禹鉉†

삼우산업주식회사

†경상대학교 자연과학대학 화학과

(1992. 6. 24 접수)

The Interaction of Nonionic Surfactant with Iodine in the Presence of Ca²⁺

Jeoung-Sun Park, Oh-Yun Kwon*, and U-Hyon Paek†

Limpid industry Co. LTD., Pusan 607-123, Korea

†Department of Chemistry, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea

(Received June 24, 1992)

요 약. Ca²⁺ 이온 존재하에서 비이온성 계면활성제, nonylphenol-(ethylene oxide)_n [NP-(EO)_n; n = 11, 40, 100]와 요오드간의 charge transfer(CT) 상호작용을 UV-visible spectrophotometer를 이용하여 수용액 중에서 조사하였다. Spectra의 특성은 Ca²⁺ 이온 농도와 EO 갯수에 의존하였다. CMC 이상에서 NP-(EO)₁₁과 NP-(EO)₄₀에 대한 Ca²⁺ 이온 첨가에 따른 CT band는 증가하다가 다시 감소하였으며, NP-(EO)₁₀₀에 대해서는 계속적인 증가를 보였다. CT band의 강도가 증가하는 것은 Ca²⁺ 이온 존재하에서 미셀 구조가 더욱 조밀해짐에 따른 요오드와의 donor-acceptor overlap 증가로 볼 수 있다. 이러한 현상들은 수용액 중에서 상대적으로 자유로이 여러가지 배향을 가질 수 있는 선형 ethylene oxide(EO) 사슬이 유사 크라운 에테르 구조를 형성하여 Ca²⁺ 이온과 착물을 형성할 수 있는 가능성을 보여준다.

ABSTRACT. In the presence of Ca²⁺ ion, the charge transfer (CT) interaction of nonionic surfactants, nonylphenol-(ethylene oxide)_n [NP-(EO)_n; n = 11, 40, 100] with iodine in aqueous solution were investigated by UV-visible spectrophotometer. The characteristics of spectra depended on the concentration of Ca²⁺ ion and the number of EO unit. Above CMC, the intensity of the CT band by the addition of Ca²⁺ ion for the NP-(EO)₁₁ and NP-(EO)₄₀ increased and then decreased, while for the NP-(EO)₁₀₀ continuously increased. The increase in the intensity of CT band were attributed to the compactness of micelle in the presence of Ca²⁺ ion. These phenomena may be explained by the fact that the linear ethylene oxide (EO) chain, to be free configuration in aqueous solution, could form a pseudo-crown ether structures capable of forming complexes with Ca²⁺ ion.

서 론

비이온성 계면활성제의 친수성 부분을 구성하는 ethylene oxide(EO) 사슬중 산소원자는 주계성이 강한 n-donor로서 요오드와 상호작용시 CT(charge transfer) 상호작용에 기인한 고유한 흡수 곡선을 나타낸다. 즉 계면활성제의 첨가량이 특정농도에 이르게 되면, 요오드의 고유한 흡수 곡선이 단파장 쪽으로 크게 이동될 뿐만 아니라 그 흡수강도가 크게

증가하는 물리적 성질 변화를 초래한다. 요오드의 이러한 성질을 이용함으로써, Ross 등¹과 Becher²는 비이온성 계면활성제의 CMC를 결정하는 새로운 방법을 제시한 바 있다. 이와 유사한 경우로서 최근 Chang 등^{3,4}은 KI의 요오드 수용액 중에서 I₃⁻와 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제 및 polyoxyethylene glycol과의 상호작용에 따른 분광학적 성질을 조사한 바 있다.

이러한 iodine solubilization method는 dye solubilization method⁵에 비해 그 용용성이 넓고 다양한 정보를 제공해 줄 뿐만 아니라 물을 용매로 쓸 수 있다는 점과 실험방법이 비교적 간편한 잇점이 있음에도 불구하고 이에 대한 연구가 매우 빈약한 실정이다. 이러한 측면에서 비이온성 계면활성제와 요오드와의 CT 상호작용에 따른 흡수곡선이 Ca²⁺ 이온 존재하에서 변화되는 양상을 규명해 보는 것은 흥미롭다. 비이온성 계면활성제의 CMC에 미치는 무기염의 영향을 고찰함에 있어서, Mukerjee⁶와 Ray^{7,8}는 수용액 중에서 hydrophilic보다 hydrophobic group의 salting out 혹은 salting in 효과를 강조함으로써 염첨가에 따른 용매의 성질 변화가 회합체 형성에 큰 영향을 미친다고 보았다. 이러한 관점과는 달리, 최근 Myers⁹는 수용액 중에서 비교적 자유로운 배향을 가질 수 있는 polyoxyethylene계 비이온성 계면활성제의 선형 EO 사슬이 수화반경이 큰 양이온과 착물을 형성할 수 있는 유사크라운 에테르 형태의 배향을 가질 수 있다고 봄으로써 염과 계면활성제간의 직접적인 상호작용이 회합체 형성에 기여할 수 있다고 보았다. 또한 Deguchi 등¹⁰은 heptaethylene glycol ether(C₁₂E₇) 미셀과 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane(TCNQ) 간의 CT 상호작용에 미치는 무기염과 Urea의 영향을 규명함에 있어 Li⁺ 이온의 ether linkage와의 착물 형성에 관해 언급한 바 있다. 그리고 전고¹¹에서 nonylphenol-(ethylene oxide)₁₀과 요오드간의 CT 상호작용에 따른 흡수곡선이 Ca²⁺ 이온농도에 따라 변화하는 현상을 Myers⁹의 가정에 입각하여 고찰한 결과 좋은 일치를 보인 바 있다.

본 연구는 전고¹¹의 결과를 토대로 하여 비이온성 계면활성제의 미셀표면에 노출된 EO 사슬 틈새 부피가 수화반경이 큰 이온의 은폐여부와 은폐함량에 큰 영향을 주리라 생각되어 EO unit 수의 증가에 따른 틈새 부피변화와 그에 수반되는 Ca²⁺ 이온의 상대적인 은폐함량 변화를 고찰해 보고자 했다.

실험

시 약. 비이온성 계면활성제인 nonylphenol-(ethylene oxide)_n[NP-(EO)_n; n = 11, 40, 100]은 AI-

drich 특급 시약을 정제하지 않고 사용하였다. 요오드는 Junsei 특급 시약을 KI 존재하에서 2차에 걸쳐 승화정제 하였으며, CaCl₂는 Junsei 특급 시약을 이용하였다. 용매로 사용한 물은 G.S 100 System(Toyo, Japan)을 통과시켜 정제하였으며, 전도도가 1×10⁻⁷Ω⁻¹cm⁻¹ 이하인 값을 나타내었다.

용액의 제조 및 흡광도 측정. 계면활성제 용액은 NP-(EO)_n을 물에 녹여 일정농도의 저장용액으로 만든 후 25 ml volumetric flask에서 희석하여 각각 5×10⁻⁵~7×10⁻⁴M 농도로 제조하였다. 그리고 계면활성제-염용액은 CaCl₂를 물에 녹여 제조한 저장 용액을 상기용액에 각각 첨가함으로써 다양한 농도로 제조하였다. 요오드 수용액은 정제한 요오드를 물에 녹여서 3.0×10⁻⁴M로 제조하여 1시간 이내에 사용하였다. 흡광도 측정은 Beckmann Model DU-70 spectrophotometer(U.S.A)를 이용하여 25°C로 항온을 유지하면서 모든 실험을 행하였다.

결과 및 고찰

비이온성 계면활성제, NP-(EO)_n(n = 11, 40, 100)은 수용액 중에서 요오드와 CT 상호작용에 기인한 새로운 피크를 생성한다. Ca²⁺ 이온의 존재하에서 이러한 피크는 변화를 나타내는데, 이것은 NP-(EO)_n의 미셀 생성 특성과 Ca²⁺ 이온의 EO 사슬과의 상호작용에 관한 중요한 정보를 제공해 준다.

Ca²⁺ 이온을 첨가하지 않았을 때, NP-(EO)_n의 농도 변화에 따른 3.0×10⁻⁴M 요오드와의 CT 상호작용에 따른 흡수곡선의 변화양상은 대단히 유사하게 나타나며, Fig. 1은 NP-(EO)₁₁에 대한 것으로서 25°C 수용액에서 측정된 것을 대표적으로 나타내었다. 450 nm에서 나타나는 요오드의 최대 흡수 피크가 1×10⁻⁴M 농도까지는 거의 일정하게 나타나다가 3×10⁻⁴M이 되면 390 nm 영역으로 이동될 뿐만 아니라 흡수강도도 크게 증가함을 볼 수 있다.

이러한 NP-(EO)_n 농도 변화에 따른 요오드 피크의 이동관계를 분명히 보여주는 것이 Fig. 2이며, 변곡점에서 농도가 EO unit 수에 뚜렷이 의존함을 알 수 있다. Fig. 3은 요오드와 NP-(EO)_n간의 CT 상호작용에 따른 최대 흡수파장에서의 흡광도 변화를 NP-(EO)_n의 농도의 함수로서 도시한 그림으로써,

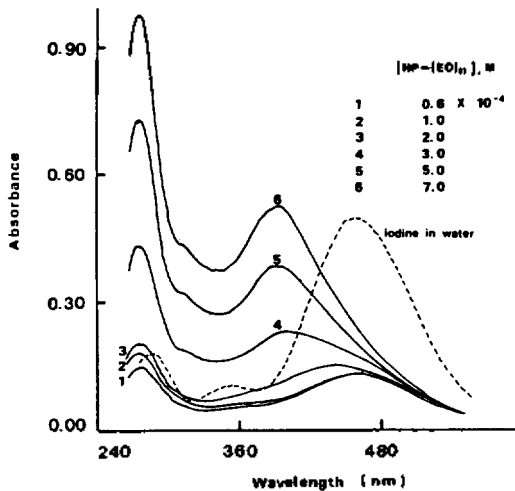


Fig. 1. The absorption spectra of NP-(EO)_n-iodine system in water at 25°C.

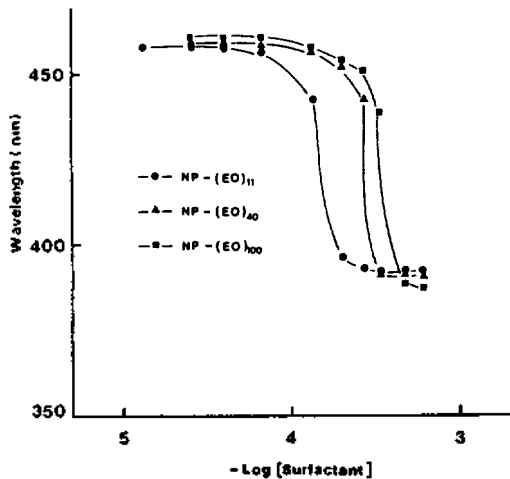


Fig. 2. The change of maximum wavelength of iodine by the addition of nonionic surfactants in water at 25°C.

흡광도 변화폭이 CMC를 기점으로 하여 크게 달라짐을 볼 수 있다. 이러한 현상은 NP-(EO)_n이 초기에는 용매표면 혹은 용기의 벽에 흡착되거나 용매 내부에 monomer 상태로 소량 분산되다가 특정농도 이상이 되면 회합체를 형성하여 용매중에 다량 확산될 수 있음을 암시한다. EO 사슬을 구성하는 산소원자가 electron acceptor인 요오드와 CT complex를 형성할 수 있는 electron donor임을 상기할 때, 회합체 즉 미셀 형성에 따른 electron donor-acceptor

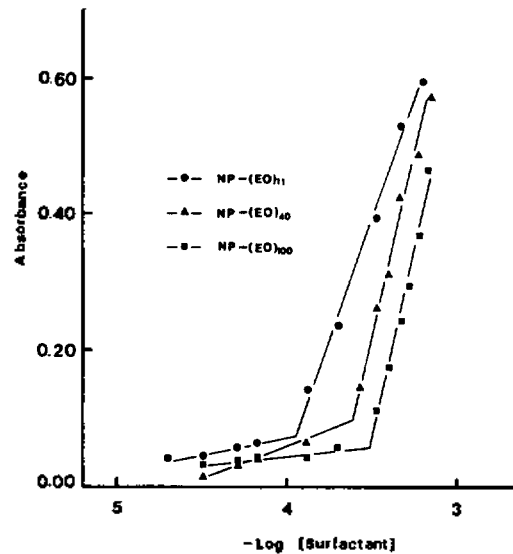


Fig. 3. The absorbance at maximum wavelength plotted against log concentration of nonionic surfactants in water at 25°C.

tor overlap의 증가가 흡광도의 큰 증가를 초래한다고 볼 수 있다. 또한 Fig. 3에서 CMC는 NP-(EO)₁₁, NP-(EO)₄₀ 그리고 NP-(EO)₁₀₀의 순으로 증가하며 EO unit 수에 뚜렷이 의존함을 알 수 있는데, 이것은 NP-(EO)_n 분자의 EO unit 수가 증가하면 물분자와의 수소결합 능력이 커지게 되어 monomer 상태로 수화되는 것이 상대적으로 용이해져서 회합체 형성이 어려워지는 것으로 해석할 수 있다.

Fig. 4는 CMC 이상에서 NP-(EO)_n 미셀과 요오드와의 CT 상호작용에 따른 최대흡수 파장에서 흡광도 변화를 EO unit 수에 대해 도시한 것으로서, 일정 농도 조건에서 EO unit 수가 증가하면 흡광도가 직선적으로 감소하는 흥미로운 현상을 보여주고 있다. Mulliken의 CT 이론에 의하면 CT 상호작용에 따른 흡수강도의 변화는 donor-acceptor overlap의 크기에 의존한다는 사실을 상기해 볼 때, EO unit 수 증가에 따른 흡수강도의 증가가 예상되지만 그 반대의 경향을 보여주고 있다. 이것은 NP-(EO)_n 분자의 EO unit 수가 증가하면 미셀형성에 참여하는 monomer 수가 감소하는 일반적인 현상으로 설명될 수 있다.

즉 미셀중 요오드와 상호작용할 수 있는 유효 EO 수는 monomer 자체가 보유한 EO unit 수보다 미셀

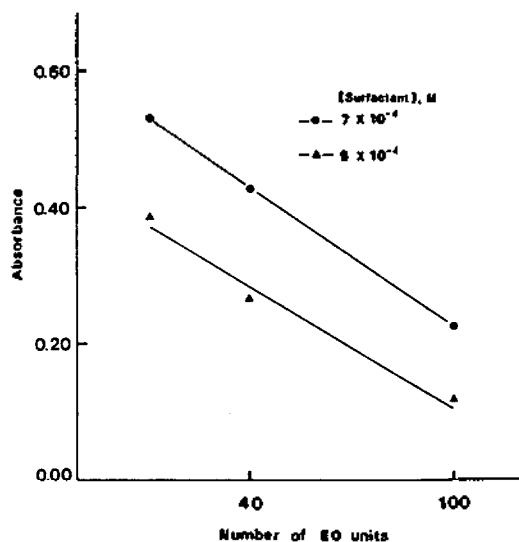


Fig. 4. The absorbance at maximum wavelength plotted against number of EO units above CMC in water at 25°C.

형성에 참여하는 monomer의 수에 크게 의존한다고 볼 수 있다. 이와 같이 바이온성 계면활성제 미셀과 요오드와의 CT 상호작용에 따른 흡수곡선의 강도와 EO unit 수와의 관계는 EO unit 수의 변화에 따른 회합체 형성에 참여하는 monomer 수에 관한 흥미 있는 정보를 제공해 준다고 볼 수 있으며 이에 대한 보다 깊이 있는 연구가 요망된다.

Fig. 5와 6은 Ca²⁺ 이온 존재시 NP-(EO)_n 농도 변화에 따른 요오드와의 CT 상호작용을 25°C 수용액 중에서 측정된 것이다. NP-(EO)₁₁와 NP-(EO)₄₀은 유사하므로 그중 NP-(EO)₁₁을 대표적으로 Fig. 5에 나타내었다. (A)와 (B)는 각각 Ca²⁺ 이온 농도가 0.1 M과 0.4 M인 조건에서 측정된 것으로서 Ca²⁺ 이온의 농도가 저농도인 (A)에서는 새로운 피크의 생성이 요오드 피크를 기점으로 한 blue shift를 보여 Ca²⁺ 이온 부재시 측정된 Fig. 1과 유사하지만, 고농도인 (B)에서는 350 nm에서 I₃⁻ 피크가 뚜렷해지면서 이를 기점으로 red shift되어 375 nm 영역에서 나타남을 볼 수 있다. 이것은 Ca²⁺가 고농도에 이르르면 요오드가 I₃⁻로 가수분해 될 수 있음을 보여 주지만, 이러한 사례에 대한 보고가 없으므로 차후에 규명해 볼 가치가 있으리라 본다.

Chang 등³⁴은 KI 수용액 중에서 요오드와 바이

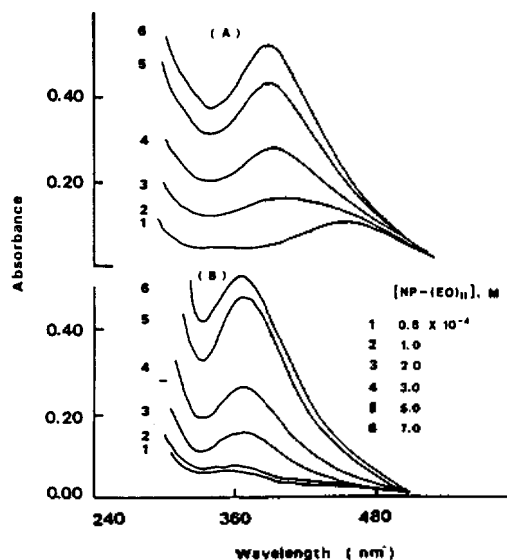


Fig. 5. The absorption spectra of NP-(EO)₁₁-iodine system in the presence of CaCl₂ in water at 25°C. CaCl₂ concentration: (A) 0.1 M, (B) 0.4 M.

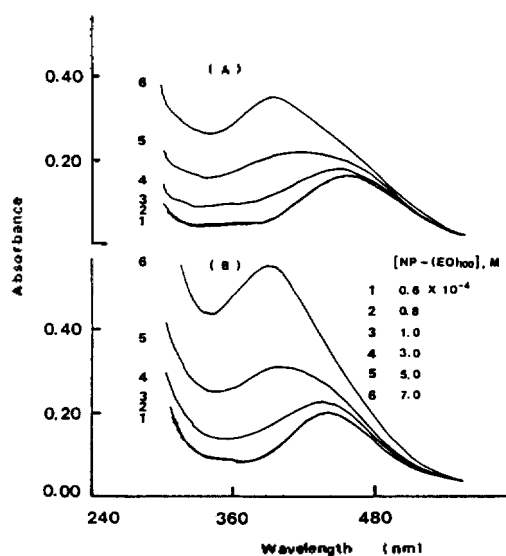


Fig. 6. The absorption spectra of NP-(EO)₁₀₀-iodine system in the presence of CaCl₂ in water at 25°C. CaCl₂ concentration: (A) 0.1 M, (B) 0.4 M.

온성 계면활성제간의 상호작용에 대한 연구에서 I₃⁻ 이온과 EO 사슬간의 CT 상호작용에 따른 흡수피크를 370 nm 영역에서 관찰한 바 있으며, 그러한 방법으로 측정된 CMC가 계면장력 데이터와 잘 일

Table 1. CMC of the nonionic surfactants by iodine solubilization method in the presence of the various concentration of CaCl_2 in water at 25°C

Conc. of CaCl_2	CMC of the nonionic surfactant (M)		
	NP-(EO) ₁₁	NP-(EO) ₄₀	NP-(EO) ₁₀₀
0	1.05×10^{-4}	2.45×10^{-4}	3.09×10^{-4}
0.1	3.98×10^{-5}	1.91×10^{-4}	1.90×10^{-4}
0.2	3.89×10^{-5}	1.78×10^{-4}	1.86×10^{-4}
0.3	1.78×10^{-5}	1.76×10^{-4}	1.82×10^{-4}
0.4	1.77×10^{-5}	1.74×10^{-4}	1.81×10^{-4}
0.5	1.76×10^{-5}	1.58×10^{-4}	1.66×10^{-4}

치함을 보였다.

이러한 사실에 비추어 볼 때 (B) 그림은 NP-(EO)₁₁ 과 요오드와의 상호작용에 기인한 것이라기 보다 I_3^- 와의 상호작용으로 보는 것이 타당하며, 결국 요오드가 수용액 중에서 다소 가수분해되어 I_3^- 이온으로 존재할지라도 화합체 형성에 관한 정보를 얻는 데에는 전혀 문제가 되지 않는다고 볼 수 있다. Fig. 6은 NP-(EO)₁₀₀에 대한 것으로 (A) Spectra는 Fig. 5와 유사하지만 (B)는 Fig. 5의 (B)와 크게 다른 양상을 보여주고 있다. 즉 Ca^{2+} 가 고농도인 (B) 그림에서 I_3^- 피크가 관찰되지 않으며 저농도인 (A)와 유사한 피크를 기점으로 한 blue shift를 보여주고 있다. 이것은 매우 흥미있는 현상으로서 EO 사슬이 요오드와 마찬가지로 양이온에 대해서도 electron donor 역할을 할 수 있다는 점을 감안할 때 Ca^{2+} 이온의 EO 사슬과의 complex 형성에 의한 은폐 가능성이 시사해 준다. NP-(EO)₁₁ 혹은 NP-(EO)₄₀과는 달리 EO unit 수가 압도적으로 많은 NP-(EO)₁₀₀은 Ca^{2+} 에 대해 더욱 효과적인 킬레이트제로 작용할 수 있으므로 (B) 그림에서 I_3^- 피크가 나타나지 않은 요인은 Ca^{2+} 이온이 EO 사슬과 착물형성에 의해 은폐됨으로 인하여 수용액 중에 유리된 Ca^{2+} 이온 농도의 감소에 따른 요오드의 가수분해 억제현상으로 설명될 수 있다. Table 1은 다양한 농도의 Ca^{2+} 이온 존재하에서 NP-(EO)_n(n=11, 40, 100)과 요오드와의 CT 상호작용에 따른 최대 흡수 파장에서 흡광도 변화를 Fig. 3과 같이 NP-(EO)_n의 농도의 함수로써 도시하여 구한 CMC 데이터를 종합적으로 나타낸 도표이다.

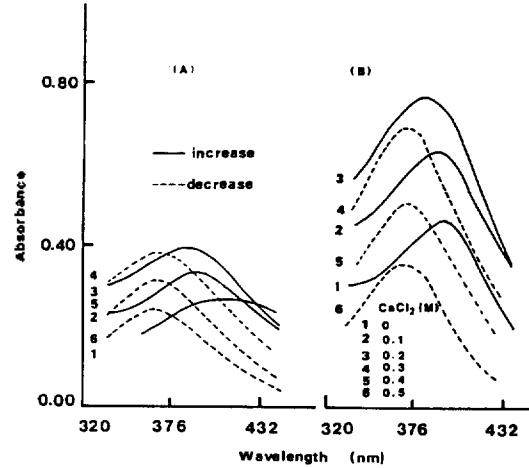


Fig. 7. The change of absorbance at maximum wavelength as a function of the concentration of CaCl_2 in water at 25°C. NP-(EO)₁₁ concentration: (A) $3 \times 10^{-4} M$, (B) $7 \times 10^{-4} M$.

Ca^{2+} 이온 존재 유무에 따른 CMC 변화폭을 비교해 보면 NP-(EO)₁₁, NP-(EO)₄₀ 그리고 NP-(EO)₁₀₀의 순서로 나타남을 알 수 있다. 이것은 EO unit 수가 많을수록 미셀형성에 미치는 Ca^{2+} 의 영향이 커짐을 의미하며, 앞서 언급한 바 있듯이 EO 사슬과 Ca^{2+} 와의 상호작용에 대한 중요한 실마리를 제공해 준다고 볼 수 있다.

Fig. 7과 8 그리고 9는 NP-(EO)_n의 농도를 CMC 이하와 이상의 특정농도로 고정시켰을 때, 요오드와 CT 상호작용에 따른 최대 흡수파장에서의 흡광도가 Ca^{2+} 이온농도에 의존하는 현상을 도시한 그림이다. Fig. 7에서 (A)는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 새로운 피크가 생성되기 직전인 흡수곡선 4의 농도조건인 $3 \times 10^{-4} M$ 에 대한 것이며, (B)는 새로운 피크가 완전히 생성된 흡수곡선 7의 농도조건인 $7.0 \times 10^{-4} M$ 에서 측정된 것이다. 그리고 Fig. 8과 9의 (A)와 (B) 농도조건도 동일한 방법으로 결정하였다. 여기서 요오드와 EO 사슬간의 CT 상호작용에 따른 최대 흡수 피크의 강도가 Ca^{2+} 이온 농도에 따라 증가하다가 특정농도 이상에서 감소하게 되는데, 이때 증가하는 곡선들은 실선으로 감소하는 곡선들은 점선으로 나타내었다. (A) 그림을 보면 Ca^{2+} 가 첨가되지 않은 흡수곡선 1은 요오드 피크가 NP-(EO)_n 미셀과 CT 상호작용에 따른 새로운 피크로 발전해

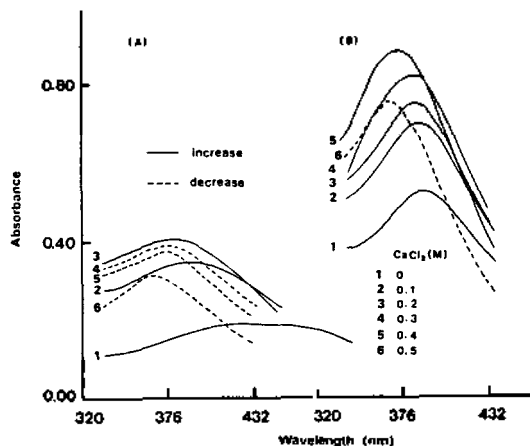


Fig. 8. The change of absorbance at maximum wavelength as a function of the concentration of CaCl₂ in water at 25°C. NP-(EO)₄₀ concentration: (A) 4 × 10⁻⁴ M, (B) 7 × 10⁻⁴ M.

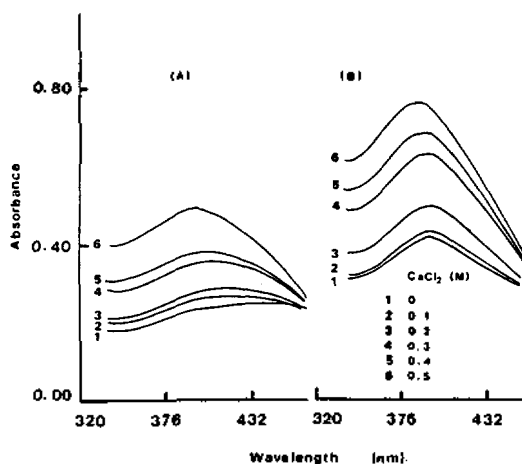


Fig. 9. The change of absorbance at maximum wavelength as a function of the concentration of CaCl₂ in water at 25°C. NP-(EO)₁₀₀ concentration: (A) 5 × 10⁻⁴ M, (B) 7 × 10⁻⁴ M.

가는 중간단계에 있으며, 이것은 용액중의 미셀형성이 초기단계에 있음을 암시한다. 그러나 Ca²⁺가 0.1 M 첨가되면 흡수곡선은 NP-(EO)_n 미셀과 요오드와의 CT 상호작용에 따른 피크와 동일해져서 한정된 계면활성제 농도에도 불구하고 염첨가에 의해 미셀형성이 촉진되고 있음을 잘 보여준다. 실선으로 나타낸 상승곡선의 변화 양상은 (A)와 (B) 그림에서 공히 Ca²⁺ 이온 농도에 따라 증가하고 있으며, 이와 같이 Ca²⁺ 이온 존재하에서 NP-(EO)_n 미셀과 요오드와의 CT 상호작용에 따른 흡수곡선의 강도가 증가하는 것은 요오드와 EO 사슬간의 donor-acceptor overlap이 증대된 것으로 볼 수 있다. 그러나 이러한 overlap 증대의 요인은 회합체수가 늘어나서 미셀 크기가 커진 경우 보다는 미셀구조가 느슨한 형태에서 수축되어 조밀해짐으로 인한 미셀의 단위부피당 요오드와 상호작용할 수 있는 EO unit 수가 증가한 것으로 보는 것이 더 타당하다. 이러한 해석은 Myers⁹와 Deguchi¹⁰의 관점과도 잘 일치한다. 즉 크라운 에테르류가 양이온과 착물을 형성할 수 있듯이, NP-(EO)_n 미셀 표면에 노출된 EO 사슬이 수용액 중에서 상대적으로 자유로이 여러가지 배향을 가질 수 있어서 그 틈새들이 유사 크라운에테르 구조를 형성하여 비교적 수화반경이 큰 Ca²⁺와 같은 양이온과 착물을 형성함으로써 미셀을 조여들게 하는 효과를 나타낸다고 볼 수 있다. 그러나 NP-(EO)_n

미셀의 착물 형성에 의한 Ca²⁺ 이온의 은폐능력에는 한계가 있어서, 한계농도 이상 첨가된 Ca²⁺ 이온은 용액중에 유리되고, 이러한 유리된 Ca²⁺ 이온의 농도가 증가하게 되면 요오드를 I₃⁻ 이온으로 가수분해시키는 요인으로 작용될 수 있다. 점선으로 나타낸 하강 곡선은 은폐되지 않고 유리된 Ca²⁺가 요오드를 I₃⁻로 가수분해 시킴으로 인한 NP-(EO)_n 미셀과 I₃⁻ 이온과의 CT 상호작용 피크로 볼 수 있다. Fig. 7과 8 그리고 9를 상호 비교해 보면 EO unit 수가 11, 40, 100으로 증가함에 따라 하강곡선이 나타나기 시작하는 한계 Ca²⁺ 이온 농도가 상승하는 흥미로운 현상을 보여주고 있다. 특히 NP-(EO)₁₀₀에 대한 Fig. 9는 Ca²⁺의 전농도 영역에서 하강곡선이 나타나지 않음을 볼 수 있다. 이것은 앞서 Fig. 6에서도 설명한 바 있듯이, EO unit 수 증가에 따른 Ca²⁺ 이온에 대한 착물형성에 의한 은폐능력이 증대된 결과로 볼 수 있다. Fig. 10은 이러한 현상을 보다 분명히 볼 수 있도록 Fig. 7과 8 그리고 9의 (B) spectra만을 취하여 NP-(EO)_n 미셀과 요오드와의 CT 상호작용에 따른 최대흡수 파장에서의 흡광도를 Ca²⁺ 이온 농도의 함수로서 종합적으로 나타낸 것이다.

EO unit 수가 증가하면 하강곡선이 나타나기 시작하는 한계 Ca²⁺ 이온농도가 증가하는 현상이 잘 나타나고 있으며, 미셀과의 착물형성에 의해 은폐될

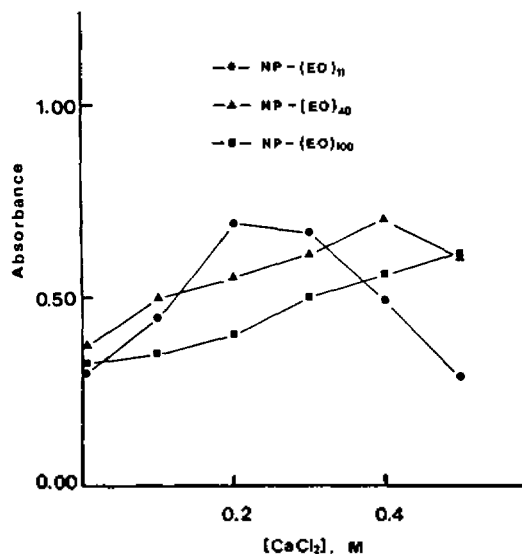


Fig. 10. Relationship between absorbance at maximum wavelength of nonionic surfactant-iodine system and additive concentration in water at 25°C.

수 있는 Ca^{2+} 이온의 양이 EO unit 수에 크게 의존하고 있음을 잘 보여준다.

결론적으로 NP-(EO)_n(n = 11, 40, 100)의 미셀형성에 미치는 Ca^{2+} 의 영향은 Ca^{2+} 이온이 EO 사슬이 형성하는 유사크라운 에테르구조와 착물 형성에 의해 NP-(EO)_n 미셀내부로 은폐되는 mechanism으로 해석하는 것이 타당하다고 보여지며, 이와 아울러 합성세제의 세척활성성분을 비이온성 계면활성제로 일부 대체할 경우 경수에 구애됨 없이 세척이 잘 되므로 builder 양을 줄일 수 있다는 연구 결과¹²에 비추어 볼 때, 음이온과 비이온성 계면활성제의 혼합미셀형성과 미셀표면에 상대적으로 길게 노출된

EO 사슬에 대한 Ca^{2+} , Mg^{2+} 이온의 착물 형성에 의한 은폐효과라는 mechanism 설정은 대단히 흥미롭다. 특히 수화반경이 Ca^{2+} 에 비해 큰 Mg^{2+} 이온에 대한 연구와 혼합미셀에 대한 상기와 같은 관점에서의 규명은 차후에 연구해 볼 가치가 있으리라 본다.

인용문헌

1. S. Ross and J. P. Oliver, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1671 (1959).
2. P. Becher, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1675 (1959).
3. J. H. Chang, M. Ohno, K. Esumi, and K. Meguro, *J. Colloid and Surface*, **40**, 219 (1989).
4. J. H. Chang, M. Ohno, K. Esumi, and K. Meguro, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **65**, 1664 (1988).
5. K. Meguro, M. Ueno, and K. Esumi, in "Nonionic Surfactant", Surfactant Science Ser., Vol. 23, M. J. Schick, Ed., Marcel Dekker, New York, p. 115, 1987.
6. P. Mukerjee, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **1**, 241 (1967).
7. A. Ray, *Nature*, **231**, 313 (1971).
8. A. Ray and G. Nemethy, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 6787 (1971).
9. D. Myers, "Surfactant Science and Technology", VCH Publishers, Inc., New York, p. 124, 1988.
10. K. Deguchi and K. Meguro, *J. Colloid Interface Sci.*, **50**, 223 (1975).
11. O. Y. Kwon, U. H. Paek, *J. Korean Chem. Soc.*, **36**, 621 (1992).
12. M. F. Cox, N. F. Borys, and T. P. Matson, *J. Am. Oil Chemists Soc.*, **62**, 1139 (1985).